

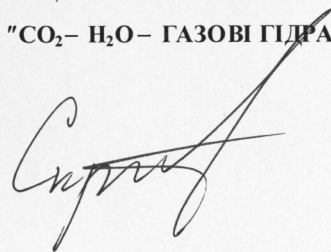
Авторефер
С45

Одеська державна академія холоду

Скрипник Олександр Вікторович

УДК 621.1.016.536.24

**КІНЕТИКА ПРОЦЕСІВ ФАЗОВИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СИСТЕМІ
"CO₂- H₂O- ГАЗОВІ ГІДРАТИ CO₂"**



05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Одеса – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Кіровоградському національному технічному університеті Міністерства освіти і науки України, м. Кіровоград.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Клименко Василь Васильович,
Кіровоградський національний технічний університет,
кафедра "Електротехнічних систем",
доцент

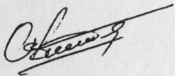
Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Смірнов Леонард Федорович,
Одеська державна академія холоду
кафедра "Технічної термодинаміки",
професор
доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Іваницький Георгій Костянтинович,
Інститут технічної теплофізики НАН України,
відділ "Тепло масообміну у дисперсних системах",
провідний науковий співробітник

Захист відбудеться "22" червня 2009 р. о ____ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.087.01 Одеської державної академії холоду за адресою: вул. Дворянська 1/3, м. Одеса, 65026, у залі вченої ради.

З дисертацією можна ознайомитися в бібліотеці Одеської державної академії холоду за адресою: вул. Дворянська 1/3, м. Одеса, 65026.

Автореферат розісланий " ____ " _____ 2009 р.

вченої ради Д 41.087.01
професор


Мілованов В.І.

1
ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми визначається необхідністю розвитку та впровадження в Україні технологій, які здатні забезпечити зменшення енерговитрат, дозволять ширше використовувати вторинні матеріали та енергоресурси, нетрадиційні та поновлювані джерела енергії і сировини. Одним з можливих напрямків вирішення цієї проблеми є розробка та використання газгідратних технологій.

У роботах Ю. Ф. Макогона, Л. Ф. Смірнова, В. А. Істоміна, В. В. Клименка, Е. А. Бакума, Е. І. Клещунова, В. Н. Корнієнка, Є. В. Маленка, А. С. Чепцова, В. С. Якушева, Ю. П. Коротаєва, Р. М. Мусаєва, Y. H. Mori, J. V. Pangborn, A. J. Barduhn, J. S. Gudmundsson, D. N. Glew, P. Englezos, P. R. Bishnoi та інших розглянуто пропозиції по застосуванню газових гідратів для осушування при видобутку, транспортуванні та переробці природних газів, у холодильній техніці, для розділення розчинів рідин і газів, у біоінженерії та в інших галузях. Із аналізу робіт Л. Ф. Смірнова, В. В. Клименка, В. С. Якушева, J. S. Gudmundsson, E. D. Sloan, M. Parlaktuma випливає, що існує ряд пропозицій по застосуванню газгідратів у вигляді газгідратних або льодогазгідратних (ЛГ) капсул та поршнів, при цьому у багатьох випадках у ролі гідратуотворюючого агента пропонується використовувати CO₂.

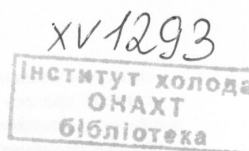
Це пов'язано з тим, що CO₂ відносно недорогий, широко застосовується в різних технологічних установках, в тому числі в холодильній техніці. Льодогазгідратні капсули і поршні CO₂ доцільно застосовувати при транспортуванні CO₂ на значні відстані, вирішенні екологічних проблем (захоронення надлишків CO₂ - "capture", "sequestration"), виробництві кормів для тваринництва (наприклад, силосу), пожежегасінні, виробництві газованих безалкогольних напоїв, холодильному зберіганні продукції в регульованому газовому середовищі, очищення трубопроводів тощо. Але даних щодо розрахунку обладнання, яке використовується для утворення газгідратів CO₂, недостатньо, значною мірою вони різномірні, а відносно процесів утворення та плавлення ЛГ капсул, то їх фактично немає.

Таким чином, дослідження кінетики процесів фазових перетворень у системі "CO₂ - H₂O - CO₂·nH₂O", є актуальним.

В'язок роботи із науковими програмами. Роботу виконано відповідно до Постанови Кабінету Міністрів за № 429 від 22.06.94 р. "Про реалізацію пріоритетних напрямків розвитку науки і техніки" (напрямок 4: "Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології"), Комплексної державної програми енергозбереження України (КДПЕ) від 5 лютого 1997 року за №148 на періоди 1996-2000 рр., 2001-2005 рр. та 2006-2010 рр., і бюджетної теми "Дослідження процесів утворення льодогазгідратних капсул CO₂" (номер державної реєстрації 0103V008960 від 2004р.) Кіровоградського національного технічного університету.

Метою дослідження є вивчення на основі теоретичних та експериментальних досліджень закономірностей протікання процесів гідратування, заморожування водогазгідратної суспензії та плавлення льодогазгідратних капсул CO₂, отримання рівнянь для інженерних розрахунків цих процесів.

Завдання, які необхідно було вирішити для досягнення поставленої мети:
- експериментально дослідити властивості рівноважної трифазної термодинамічної системи "CO₂ - H₂O - CO₂·nH₂O" і на основі теорії розчинів і



експериментальних даних уточнити стандартні зміни внутрішньої енергії, ентальпії й ентропії процесу утворення гідрату двооксиду вуглецю та його склад;

- проаналізувати моделі механізму процесу гідратування, експериментально дослідити кінетику процесу утворення гідратів CO_2 та отримати рівняння для розрахунку швидкості гідратування CO_2 ;
- експериментально визначити вплив етанолу на кінетику процесу утворення гідратів CO_2 ;
- розробити математичну модель процесу охолодження і заморожування ВГ суспензії та отримати рішення для розрахунку часу утворення ЛГ капсул наближеним аналітичним методом з використанням перетворення Лейбена і чисельним методом сіток по неявній схемі відмінностей;
- експериментально дослідити процеси заморожування ВГ суспензії і на основі аналізу рішень задачі визначення часу утворення ЛГ капсул та експериментальних даних отримати рівняння для його інженерних розрахунків при граничних умовах третього роду;
- розробити фізичну модель та експериментально дослідити процес плавлення ЛГ капсул CO_2 і на основі аналізу фізичної моделі та експериментальних даних отримати рівняння для розрахунків середнього коефіцієнта тепловіддачі газовойдної суміші до поверхні льодогазгідратної капсули;
- запропонувати спосіб отримання льодогазгідратних капсул CO_2 з поверхневим шаром льоду, експериментально апробувати можливість їх отримання та тривалого зберігання;
- розробити принципи технологічні схеми із застосуванням льодогазгідратних капсул CO_2 .

Об'єктом дослідження є система " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ".

Предмет дослідження становить кінетика процесів фазових перетворень у системі " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ".

Методи дослідження. При вирішенні зазначених задач використовувались методи експериментального визначення: рівноважного тиску і температури в системі " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ", швидкості гідратування CO_2 у воді і водноетаноловому розчині, часу заморожування суспензії " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ", часу плавлення ЛГ капсул CO_2 , математичного моделювання утворення ЛГ капсул CO_2 . При обробці отриманих експериментальних даних використовувались методи термодинаміки розчинів, теорії теплообміну.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що вперше:

- визначено величини констант рівняння для розрахунку швидкості гідратування CO_2 у воді та водноетаноловому розчині при значеннях $\Delta T_c = 0,3 \div 3,0$ К. Виявлено існування оптимальної концентрації етанолу – приблизно 10 % від об'єму води в кристалізаторі, при якій швидкість гідратування CO_2 має максимальне значення і більша, ніж у воді, у 2,8 раза;
- проведено експериментально-розрахункове дослідження кінетики процесу заморожування водогазгідратної суспензії у замкнутому об'ємі і визначено, що час заморожування пропорційний $m^{-0,34}$ та ΔT_c^{-2} ;

- експериментально підтверджено принципову можливість отримання монолітних льодогазгідратних капсул з масовою концентрацією газгідратів CO_2 10...50 % при надлишковому p над поверхнею суспензії $1 \div 4$ МПа та $\Delta T_c = 268 \div 253$ К;
- запропоновано спосіб утворення ЛГ капсул CO_2 з поверхневим шаром льоду та експериментально підтверджено можливість їх тривалого зберігання при температурі, меншій 0°C і атмосферному тиску;
- експериментально визначено, що в процесі плавлення ЛГ капсул при збільшенні m та q_0 посилюється виділення CO_2 та інтенсифікується тепловіддача від газовойдної суміші до поверхні капсули, що приводить до зменшення часу плавлення ЛГ капсул. На основі розробленої фізичної моделі плавлення ЛГ капсул CO_2 та експериментально визначеної залежності α_2 від m і q_0 отримано рівняння для його розрахунку шляхом модифікування рівняння Лабунцова, яке застосовується при розрахунку теплообміну у випадках бульбашкового кипіння рідин.

Обґрунтованість і достовірність отриманих наукових результатів, висновків і рекомендацій підтверджується використанням сучасних методів експериментальних досліджень процесів гідратування, заморожування ВГ суспензії і плавлення ЛГ капсул CO_2 застосуванням повірених вимірювальних приладів, аналізом похибок отриманих експериментальних даних, порівнянням експериментальних даних і розрахованих за допомогою відомого чисельного методу значень часу заморожування ВГ суспензії, а також зіставленням отриманих результатів з даними інших авторів.

Наукове значення мають такі результати дослідження:

- експериментальні дані величин тиску і температури в рівноважній трифазній термодинамічній системі " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ";
- уточнені на основі експериментальних даних зміни внутрішньої енергії, ентальпії, ентропії процесів гідратування CO_2 та склад гідрату CO_2 ;
- експериментальні дані по кінетиці утворення газових гідратів CO_2 у воді і водноетаноловому розчині та рівняння для визначення швидкості гідратування CO_2 у воді і водноетаноловому розчині;
- експериментальні дані по заморожуванню ВГ суспензії та рівняння для визначення часу її заморожування;
- фізична модель процесу плавлення ЛГ капсул CO_2 ;
- експериментальні дані по плавленню ЛГ капсули CO_2 і тепловіддачі газовойдної суміші до її поверхні та рівняння для розрахунку коефіцієнта тепловіддачі газовойдної суміші до поверхні ЛГ капсули.

Практичне значення отриманих результатів. Запропоновано та експериментально апробовано спосіб отримання ЛГ капсул CO_2 з поверхневим шаром льоду, доцільних для промислового використання. Розроблено принципові технологічні схеми по застосуванню ЛГ капсул CO_2 при виробництві безалкогольних напоїв і утилізації CO_2 із сатураторних газів цукрового виробництва, новизна рішень в яких підтверджена деклараційними патентами України: 28955 А від 16.10.2000р., 29962 А від 15.11.2000р., 34661 А від 06.07.2001р., 35831 А від 16.04.01р., 35850 А від 16.04.2001р. Лабораторні дослідження, проведені комбінатом кооперативної промисловості "Гайсинський РайСТ", показали, що газовані безалкогольні напої, отримані з використанням ЛГ капсул CO_2 , відповідають вимогам ДСТУ 4069 – 2002. Впровадження технологічної лінії виробництва безалкогольних напоїв із

застосуванням ЛГ капсул CO_2 продуктивністю 100 тис. декалітрів в рік зменшить втрати CO_2 на 17,8 тис. кг в рік, що зменшить, у свою чергу, на цю величину викиди CO_2 в атмосферу.

У цілому результати досліджень є основою для розрахунку і проектування установок, які виробляють або застосовують ЛГ капсули. Окремі результати досліджень використані в Кіровоградському національному технічному університеті у процесі викладання курсу "Теоретичні основи теплотехніки".

Особистий внесок здобувача полягає у проведенні аналізу літературних джерел, розробленні методик, участі у створенні експериментальної установки та проведенні експериментів; розробці математичних та фізичних моделей процесів заморожування ВГ суспензії і плавлення ЛГ капсул CO_2 ; обробці й аналізу отриманих результатів експериментів, розробці принципів технологічних схем по застосуванню ЛГ капсул CO_2 .

Апробація роботи. Матеріали дисертації викладені в доповідях на засіданні вченої ради "Науково-виробничого центру "ІЗОЛІТ"" (м. Москва, Росія, 1998 р.), першій міжнародній науково-технічній конференції "Автоматика та комп'ютерні технології у промисловості та АПК" (м. Кіровоград, Україна, 2002 р.), науково-технічних конференціях Кіровоградського інституту сільськогосподарського машинобудування (із грудня 1998 р. – Кіровоградський національний технічний університет) 1998 – 2009 р, наукових семінарах в Одеській державній академії холоду (м. Одеса, Україна, 2001 – 2002 р.), II Міжнародній науково-практичній конференції "Дні науки – 2006" (м. Дніпропетровськ, Україна, 2006 р.), Міжнародній науково-практичній конференції "Європейська наука XXI сторіччя – 2007" (м. Дніпропетровськ, Україна, 2007 р.), Міжнародній науково-практичній конференції "Науковий прогрес на рубежі тисячоліття – 2007" (м. Дніпропетровськ, Україна, 2007 р.), 3A IV Міжнародна научна практична конференція "Научно пространство на Європа – 2008" (г. Софія, Република Българія, 2008 г.), IV Międzynarodowej naukowo-praktycznej konferencji "Naukowy progres na rubieży tyśiąclecia – 2008" (s. Przemysl, Polska, 2008 г.).

У цілому роботу обговорено і схвалено у 2008 р. на об'єднаному науковому семінарі механіко-технологічного факультету Кіровоградського національного технічного університету.

Публікації. По темі дисертації опубліковано десять статей у спеціалізованих виданнях ВАК України, отримано п'ять патентів України.

Структура й обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, списку літератури і додатків, текстовий матеріал викладений на 117 сторінках, таблиць – 3, малюнків – 34, літературних джерел – 165 найменувань.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету і задачі дослідження, викладено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі розглянуто перспективи використання газових гідратів, газгідратних капсул і поршнів для різних технологічних процесів, а саме стискування газів, їхнього збереження в гідратному стані, зниження вологовмісткості газів,

опріснення води, концентрування водяних органічних розчинів, виробництва та акумулювання холоду, розділення газових сумішей, транспортування газу, очищення газових трубопроводів. Запропоновано нові принципи технологічних схеми по застосуванню ЛГ капсул двооксиду вуглецю при виробництві безалкогольних напоїв та утилізації двооксиду вуглецю із сатураторних газів цукрового виробництва.

Для розрахунку та проектування установок, які виробляють або застосовують ЛГ капсули CO_2 , необхідно мати дані щодо характеристик процесів, які в них відбуваються. Різноманітність даних по рівноважних параметрах системи " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ", ΔU° , ΔH° і ΔS° процесу розчинення CO_2 у воді та утворення його гідрату, обмеженість даних по кінетиці гідратування CO_2 , а також відсутність даних стосовно утворення і плавлення ЛГ капсул викликає необхідність проведення відповідних теоретичних та експериментальних досліджень. На підставі проведеного аналізу літературних даних аргументовано актуальність дослідження кінетики процесів гідратування, утворення та плавлення ЛГ капсул CO_2 та сформульовані задачі дисертаційної роботи.

У другому розділі описано експериментальну установку, викладено методику та приведено результати експериментального дослідження фазової рівноваги в системі " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ", отримано рівняння залежності "тиск-температура" для цієї системи, обговорено результати експериментів, отримано вирази для розрахунку стандартних змін внутрішньої енергії, ентальпії і ентропії утворення гідрату CO_2 і його розчинення у воді, визначено склад гідрату CO_2 .

Дослідження здійснювали на експериментальній установці (рис.1), основний елемент якої – кристалзатор (КР).

КР становить конструкцію типу "труба в трубі" зі сталі X18H9T висотою 415 мм, діаметром внутрішньої труби 145 мм та об'ємом 7,25 л. Параметри середовища в КР вимірювали: T – лабораторним термометром з ціною позначки 0,1 °С, p – зразковим манометром з ціною позначки 0,2 кгс/см² і межею вимірів від 0 до 60 кгс/см², $p_{\text{атм}}$ – барометром - anerоїдом, температура на вході і виході з КР – лабораторними ртутними термометрами з ціною позначки 0,1 °С.

Дослідження фазових рівноваг у системі " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " здійснювалося в такий спосіб. Водопровідну воду, об'ємом приблизно 5 л., заправляли в КР при кімнатній T , вакуумували з метою видалення повітря й охолоджували до $0,8 \div 9,9$ °С, потім подавали певну кількість CO_2 під тиском $13,4 \div 45,5$ ат, унаслідок чого у кристалзаторі утворювалися газові гідрати. При цьому тиск у КР дещо знижувався і через 1÷3 години досягав значення p_p , процес гідратування припинявся, а система приходила у стан термодинамічної рівноваги і в цьому стані витримувалася 4÷6 годин із реєстрацією T_p і p_p . Охолодження КР здійснювалося холодоносієм, необхідна температура якого в термостаті 7 підтримувалася за допомогою холодильної машини 3. Перевірку отриманих даних здійснювали в такий спосіб: при T_p , p_{CO_2} знижували нижче p_p , частина гідратів плавилася й p_{CO_2} зростало до p_p , після чого система у стані рівноваги знову витримувалася протягом 4÷6 годин з реєстрацією p і T .

Експериментальні дані по фазовій рівновазі представлено на рис. 2. Після їх обробки отримано рівняння для рівноважної кривої $p - T$ у вигляді

$\ln p = 44,85 - 10316,42/T$. Після обробки відомих експериментальних даних по рівноважній розчинності CO_2 у воді та власних експериментальних даних для рівноважної системи " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ " у координатах $\ln(C_{\text{CO}_2}/\gamma_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}) - 1/T$ і $\ln(p_{\text{CO}_2} \cdot \gamma_{\text{CO}_2}) - 1/T$ графічно визначені величини зміни ΔU° , ΔH° і ΔS° розчинення CO_2 й утворення його гідрату.

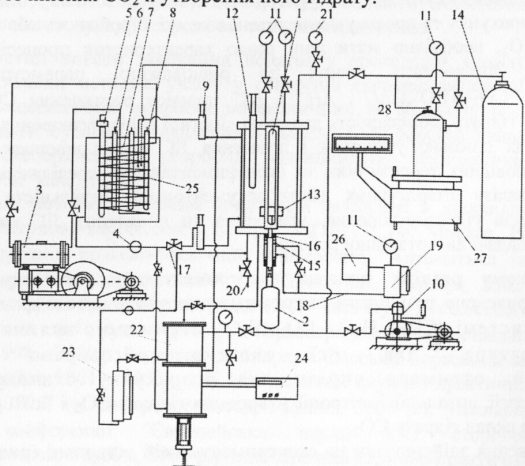


Рис. 1. Принципова схема експериментальної установки:

1 – кристалізатор; 2 – електродвигун; 3 – холодильна машина; 4 – відцентровий насос; 5 – датчик температури; 6 – нагрівальний елемент $N = 1,25$ кВт; 7 – термостат; 8 – нагрівальний елемент $N = 0,5$ кВт; 9 – термогілза; 10 – вакуум насос; 11 – манометри; 12 – термогілза кристалізатора; 13 – мішалка; 14 – балон $V = 50$ л; 15 – пари сальників; 16 – підшипники; 17 – запірні арматури; 18 – трубопроводи; 19 – ємкість; 20 – зливальний патрубок; 21 – вакуумметр; 22 – капсулоутворюючий пристрій; 23 – ємкість; 24 – лабораторний блок універсальний; 25 – випарник змієвикового типу; 26 – компресор; 27 – електронні ваги АТ – 25; 28 – ресивер $V = 15$ л.

Склад гідрату CO_2 визначили при термодинамічних параметрах близькими до значень у верхній квадрупольній точці (т. С на рис. 2) за напівемпіричним методом А. Р. Рігеон з застосуванням у ролі інгібітора етанолу:

$$n = -\left(T_p' - T_p''\right) / \left(\left(R \cdot T_p'^2 / \Delta H \right) \cdot X_3 \right),$$

де T_p' , T_p'' – відповідно, рівноважна температура при відсутності та у присутності етанолу в системі; X_3 – мольна частка етанолу, $X_3 = 0,02$.

При $p = 4558$ кПа, $T_p = 282,9$ К, $(T_p' - T_p'') = 1,4$ К, $n = 7,3$ моль H_2O /моль CO_2 .

Отримані величини (табл. 1.) задовільно узгоджуються з аналогічними, наведеними в роботах інших авторів.

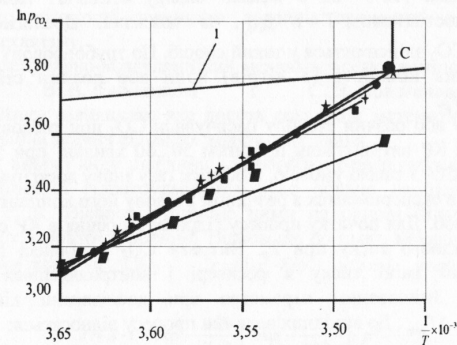


Рис. 2. Залежність рівноважного тиску від температури у системі " $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ":

- 1 – крива пружності для двофазного стану CO_2 ;
 ■ – за даними Unruh С. Н. і Katz D. L.;
 ★ – за даними Robinson D. і Menta B. R.;
 ■ – за даними Berecz і Bella Achs;
 + – за даними Strong R. і Miller S. L.;
 ● – за даними експерименту.

Таблиця 1. Значення термодинамічних характеристик процесів розчинення двооксиду вуглецю й утворення його гідрату при $T = 273,8 + 282,9$ К, $p = (13,43 + 42,90) \times 10^5$ Па

Найменування величини	Одиниці виміру	Значення	
		За даними автора	За даними Карапет'янца ⁽¹⁾ , Гройсмана ⁽²⁾ , Мусаєва ⁽³⁾ , Villard ⁽⁴⁾ , Wiebe ⁽⁵⁾ , Bozzo ⁽⁶⁾
1. Ентальпія ΔH : - розчинення CO_2 у воді; - гідратуутворення CO_2 .	кДж/моль кДж/моль	19,87 69,28	19,77 ⁽¹⁾ 68,89 ⁽²⁾ , 78,63 ⁽³⁾ , 59,9 ⁽⁶⁾
2. Зміна ентропії ΔS : при розчиненні CO_2 у воді; при утворенні гідрату CO_2 .	Дж/моль·К Дж/моль·К	57,17 215,78	
3. Склад гідрату	моль H_2O /моль CO_2	7,3	6 ⁽⁴⁾ , 7 ⁽⁵⁾ ; $7,3 \pm 0,1$ ⁽⁶⁾

У третьому розділі описано експериментальну установку, викладено методику та наведено результати експериментального дослідження кінетики процесу гідратуутворення CO_2 у воді та водноетаноловому розчині, проведено обговорення результатів експериментів, отримано вирази для розрахунку швидкості гідратуутворення CO_2 у воді та водноетаноловому розчині.

Основні характеристики процесу гідратуутворення досліджувалися на експериментальній установці (рис. 1), що доповнена ресивером $V = 15$ л та

електронними вагами АТ – 25 з межею виміру 0...25 кг. При експериментах підтримувалися постійними: T і p_{CO_2} , ω мішалки. Дослідження швидкості гідратування CO_2 здійснюється у такий спосіб. По трубопроводу в через штуцер подається дозована кількість (5 літрів) води або розчин етанолу у воді та охолоджується до T_p .

Потім воду або розчин етанолу насичували CO_2 при тиску, який дорівнює p_p . У такому стані КР витримували протягом 50...60 хвилин, при зменшенні тиску подавалася порція CO_2 з такою умовою, щоб тиск газу знову досягнув p_p .

При цьому в експериментах з розчином етанолу його концентрацію визначали шляхом відбору проб. Для початку процесу гідратування в КР створюється тиск CO_2 , вище відповідного тиску при T_p . Витрати CO_2 у процесі гідратування розраховувалися по зміні тиску в ресивері і контролювалися за допомогою електронних ваг. Змінюваним параметра при дослідженні кінетики процесу гідратування є $\Delta T_{\text{сир}}$. До вихідних величин процесу відносяться:

1. Відносна маса газу у складі гідратів, яка визначається відношенням маси газу, що ввійшла до складу гідратів, до початкової маси газу:

$$M_{\text{від}} = M_{\text{г.сир}} / M_{\text{г.0}}$$

2. Швидкість утворення гідратів:

$$r_m = \frac{1}{F} \frac{dM_{\text{г.сир}}}{d\tau}, \left[\frac{\text{кг } CO_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right] \text{ або}$$

$$r_V = \frac{1}{F} \frac{dV_{\text{г.сир}}}{d\tau}, \left[\frac{\text{м}^3 CO_2}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \right].$$

У процесі перемішування рідини в КР багатолопатеву турбінну мішалку візуально спостерігалася поява воронки. Приймалося, що поверхня воронки описується рівнянням параболоїда обертавання, а її площа F визначалася за відомою методикою. Висота воронки визначалася візуально по мірній лінійці, закріпленій на оглядовому вікні Кр. Аналіз похибок експериментальних даних показує, що максимально можлива відносна похибка при визначенні r_m складає 17,1%.

Візуальні спостереження при проведенні експериментів показали, що переохолоджена рідка фаза має властивість світлорозсіювання, інтенсивність якого безупинно зростає і досягає максимуму, після чого падає в міру утворення газових гідратів та освітлення розчину. Виникнення ефекту світлорозсіювання свідчить про існування коагуляційного механізму росту часток газових гідратів. Експериментальні дані по залежності r_m від $\Delta T_{\text{сир}}$ наведені на рис. 3. Як видно, збільшення $\Delta T_{\text{сир}}$ від 0,3 до 3,0 °C збільшує r_m від $1,4 \cdot 10^{-3}$ до $3,5 \cdot 10^{-3}$ кг CO_2 / м² · с. Зміна r_m пропорційна $\Delta T_{\text{сир}}^{0,4}$. Це можна пояснити тим, що зі збільшенням $\Delta T_{\text{сир}}$ істотно зменшується робота утворення субмікроскопічних зародків і, отже, підвищується ймовірність їх виникнення. Крім того поряд із молекулярно-дифузійним ростом стає більш імовірним ріст кристалів внаслідок приєднання до них цілих груп молекул (коагуляція), орієнтованих певним чином, розміри яких можуть коливатися в широкому інтервалі – від тривимірних зародків до мікроскопічних розмірів. При цьому утворюються кластери критичних розмірів і прискорюється ріст тих, які мають розмір більший від критичного. Подальше перенасичення розчину внаслідок

утворення великої кількості первинних зародків приводить до посилення ролі коагуляційного механізму.

Такий молекулярно-коагуляційний механізм росту частинок газових гідратів, запропонований В. В. Клименком і С. В. Лопатенком, описується інтегродиференціальним рівнянням, яке досить складне в математичному плані і для його рішення потрібна значна кількість додаткових даних.

Тому при виборі виду рівняння для обробки результатів експериментальних досліджень по кінетиці гідратування було обрано напівемпіричне рівняння А. Vysniauskas і Р. R. Bichnoi, отримане ними на основі більш простої моделі механізму процесу гідратування. Відповідно до цього механізму для розрахунку швидкості гідратування CO_2 $r = 60 r_m \cdot F / \rho$ [м³/хв] використовується така залежність:

$$r = A \cdot F \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{R \cdot T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\xi}{\Delta T_{\text{сир}}^\beta}\right) \cdot p^\gamma.$$

Для CO_2 на підставі експериментальних даних було визначено енергію активації $\Delta E = -125,409$ кДж/моль, та константи A, ξ, β, γ .

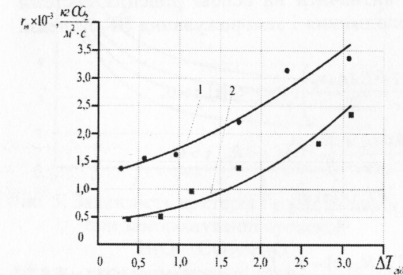


Рис. 3. Залежність швидкості утворення газових гідратів від ступеня переохолодження:

1 – CO_2 ; 2 – метан, за порівняльними даними А. Vysniauskas і Р. R. Bichnoi.

r багатьох малорозчинних у воді гідратуотворювачів. Оскільки CO_2 відноситься до середньорозчинних газів, то доцільно було дослідити вплив добавок етанолу на r CO_2 . У результаті експериментів встановлено, що при додаванні етанолу на приблизно 10% за об'ємом води r CO_2 підвищується приблизно у 2,8 раза, а при більших концентраціях зменшується (рис. 4). Відомо, що вода і спирт утворюють розчини, які складаються з водноспиртових комплексів гідратів, склад яких залежить від кількісного співвідношення між спиртом і водою в розчині та від T і p . У таких розчинах устанавлюються певні зв'язки не тільки між окремими молекулами води і спирту, а й проявляється взаємодія між цими комплексами та окремими молекулами води.

Це приводить до того, що при малих концентраціях утворюються мов би окремі гідратовані комплекси, з якими CO_2 взаємодіє значно активніше, ніж із кластерами або окремими молекулами води. При значних концентраціях утворюється така велика кількість гідратів спирту, що вони

Порівняння r_m CO_2 і CH_4 показує, що для CO_2 вона значно вища (рис. 3). На нашу думку, це пов'язано з тим, що коефіцієнт дифузії CO_2 у воді (водяних розчинах) суттєво вищий, ніж метану.

Для установок, які використовують газгідратну технологію, важлива інтенсифікація процесу гідратування.

Згідно з даними С. В. Маленка, О. О. Краснова невеликі добавки нижчих спиртів (етанолу, метанолу) істотно збільшують

починають взаємодіяти між собою, утруднюючи взаємодію CO₂ із кластерами або окремими молекулами води, що пояснює існування максимуму $r \cdot CO_2$ залежно від концентрації етанолу.

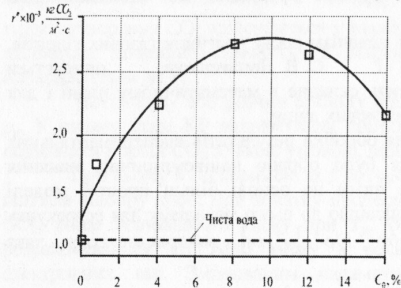


Рис. 4. Залежність швидкості гідратуутворення від концентрації етанолу в воді.

Час утворення ЛГ капсул можна визначити на основі рішення системи рівнянь математичної моделі процесу охолодження і заморожування ВГ суспензії CO₂, яка має такий вигляд:

$$\frac{\partial T_1(r, \tau)}{\partial \tau} = a_1 \left(\frac{\partial^2 T_1(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_1(r, \tau)}{\partial r} \right), \quad 0 < r < r(\tau), \tau > 0,$$

$$\frac{\partial T_2(r, \tau)}{\partial \tau} = a_2 \left(\frac{\partial^2 T_2(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_2(r, \tau)}{\partial r} \right), \quad r(\tau) < r < R_0, \tau > 0,$$

$$-\lambda_1 \frac{\partial T_1(r(\tau), \tau)}{\partial r} + L \rho \frac{dr}{d\tau} = -\lambda_2 \frac{\partial T_2(r(\tau), \tau)}{\partial r},$$

$$-\lambda_2 \frac{\partial T_2(r_1(\tau), \tau)}{\partial r} = \alpha_{\text{эф}} (T_2(R_0, \tau) - T_{\text{сп}}),$$

$$\frac{\partial T_1(0, \tau)}{\partial r} = 0, \quad T_1(r, 0) = T_0, \quad T_2(R_0, 0) = T_{\text{сп}}, \quad T_1(r(\tau), \tau) = T_2(r(\tau), \tau) = T_{\text{сп}},$$

де T_1 , T_2 – відповідно, температура суспензії і замороженої фази; $r(\tau)$ – змінна координата положення фронту кристалізації;

$\alpha_{\text{эф}} = 1 / [1 / (\alpha \cdot d_{\text{зов}}) + 1 / (2 \cdot \lambda_{\text{ст}}) \cdot \ln(d_{\text{зов}} / d_{\text{вн}}) \cdot \pi \cdot d_{\text{зов}}]$ – ефективний коефіцієнт тепловіддачі;

$L = L_B(1-m) + \Delta H_{\text{зм.ліп}} \cdot \Delta M_{\text{ліп}} = L_B [1 - (M_B + M_B) / (M_B + \Delta M_B) + (0,25M_B - \Delta M_B)] + 1/0,75 \Delta H_{\text{зм.ліп}} \Delta M_B$ – теплота кристалізації суспензії "H₂O – CO₂·nH₂O".

Оскільки величина $[1 - (M_B + M_B) / (M_B + \Delta M_B) + (0,25M_B - \Delta M_B)] \gg \Delta M_B$, а $L_B \approx \Delta H_{\text{зм.ліп}}$, то при виконанні розрахунків приймемо $L = L_B(1-m)$.

У зв'язку з наявністю нелінійної умови Стефана задача визначення часу утворення ЛГ капсул точного аналітичного рішення не має. Тому вона розв'язувалась приблизним аналітичним методом з використанням перетворення Лейбнсона, який передбачає посилення на відомі закони розподілу температур у твердій і рідкій частинах ЛГ капсул.

Для розрахунку швидкості гідратуутворення у водноетаноловому розчині на основі експериментальних даних, оброблених методом найменших квадратів, отримана така залежність:

$$r^n = r_m + 3 \cdot 10^{-4} \cdot C_0 - 1,5 \cdot 10^{-5} \cdot C_0^2,$$

де C_0 – об'ємний відсоток етанолу у водноетаноловому розчині.

У четвертому розділі проведено математичне моделювання процесу охолодження й заморожування ВГ суспензії "H₂O – CO₂·nH₂O" у замкнутому об'ємі, наведено наближені рішення задачі визначення часу цього процесу аналітичним і чисельним методом, виконано аналіз цих рішень.

Зіставлення отриманих результатів наближених аналітичних рішень з експериментальними даними показало наявність значної похибки, у зв'язку з чим рішення виконувалося також чисельним методом сіток по неявній схемі різниць. Величина початкового наближення кроку за часом $dt_n^{(0)}$ розраховувалася по формулі Планка з урахуванням коефіцієнта форми тіла ($k=2$) і параметру ітераційного процесу (J):

$$dt_n^{(0)} = \frac{L \rho dr}{k q (\tau_n - 1) + J}$$

На рис. 5 наведено результати розрахунків часу утворення ЛГ капсул діаметром 30 мм і висотою 110 мм у безрозмірному вигляді. Геометричні розміри капсул приймалися з урахуванням можливості експериментальної перевірки адекватності запропонованої моделі. Звертає на себе увагу той факт, що збільшення критерію $Bi \geq 6$ (рис. 5) істотно не впливає на час заморожування ВГ суспензії.

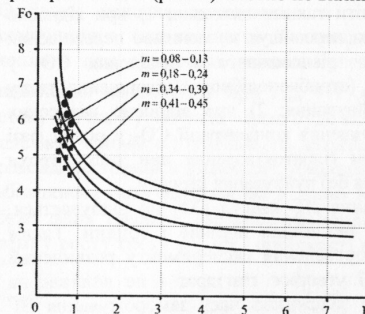


Рис. 5. Залежність критерія Fo від критерія Bi при заморожуванні суспензії "H₂O – CO₂·nH₂O":

●+●■ – експериментальні дані.

Експериментальне дослідження процесів заморожування ВГ суспензії в замкнутому об'ємі здійснювалося в капсулоутворюючому пристрої (рис.1, позиція 22), який становить конструкцію типу "труба в трубі" і складається з двох камер – віджимної і капсулоутворюючої. У міжтрубному просторі циркулює холодоносій, який підтримує потрібний температурний режим пристрою. У віджимній камері встановлено перфорований стакан висотою 110 мм і діаметром 30 мм. Пристрій оснащений рухливим поршнем, який у верхній крайній точці перекидає доступ у капсулоутворюючу камеру ВГ суспензії, а в нижній служить торцевою поверхнею для капсули, що утворюється. Зміна температури в замерзаючій ВГ суспензії фіксувалася за допомогою двох хромелькопелєвих термопар (діаметр проводів 0,16 мм), під'єднаних до лабораторного універсального вимірювального блоку. Процес заморожування вважається завершеним при досягненні в центрі капсули температури мінус 0,5 °С. Вміст гідратів CO₂ у капсулі визначався по масі CO₂, який виділювався в результаті плавлення та накопичувався в ємності V = 50 л, що з'єднана з капсулоутворюючою камерою та вакуумним насосом. Перед початком експериментів ємність вакуумували, а при плавленні вимірювали p і T накопичуваного газу.

У п'ятому розділі описано експериментальну установку для дослідження процесів заморожування ВГ суспензії в замкнутому циліндричному об'ємі та плавлення ЛГ капсул CO₂, наведено методику й результати експериментальних досліджень. Проведено аналіз результатів експериментів, отримано рівняння для розрахунку часу утворення ЛГ капсул CO₂. Розроблено фізичну модель плавлення ЛГ капсул та отримано рівняння в безрозмірному вигляді для розрахунку середнього коефіцієнта тепловіддачі газоводяної суміші до поверхні капсули.

При проведенні експериментів визначався час заморожування ВГ суспензії $\text{CO}_2 - \tau_3$, вплив на нього середнього коефіцієнта тепловіддачі від капсулоутворюючого приладу до холодоносія – $\bar{\alpha}$, різниці температур ΔT_3 , масової частки газових гідратів у капсулі – m . Показник τ_3 визначався за секундоміром, показник $\bar{\alpha}$ розраховувався. Вміст гідратів у капсулі – $M_{\text{гідр}} = 3,96 \cdot M_2$. Маса газу, що виділилася, – $M_2 = M_{\text{см}} + M_{\text{мр}} + M_k + \Delta M$. Величини $M_{\text{см}}$, $M_{\text{мр}}$, M_k , ΔM визначалися за відомими термодинамічними рівняннями. Маса льоду в капсулі – $M_1 = M_0 - M_{\text{а.гідр}}$. Маса води, отриманої у процесі плавлення – $M_{\text{в.гідр}} = 0,75 \cdot M_{\text{гідр}}$, а $m = M_{\text{гідр}} / (M_{\text{гідр}} + M_1)$. Процес заморожування ВГ суспензії відбувається в гетерогенній термодинамічній системі. На характер процесу істотно впливає розчинений у воді CO_2 , швидкість заморожування та гідратування. Зі зміною товщини твердої оболонки відбувається збільшення тиску в незатверділій частині, збільшується концентрація CO_2 у рідкій фазі, внаслідок чого виникають умови для гідратування. Надалі процес може піти такими шляхами: 1) при відносно високій швидкості заморожування, яка істотно перевищує r , можливе перевищення кількості розчиненого CO_2 стосовно рівноважного і виділення CO_2 у газоподібному стані, що приведе до різкого (стрибокподібного) підвищення тиску всередині капсули і, як наслідок, до її руйнування; 2) при відносно невисоких швидкостях утворення твердої оболонки підвищення концентрації CO_2 у рідкій фазі буде супроводжуватися одночасним процесом гідратування при тиску, трохи вищим від рівноважного тиску гідратування без руйнування капсули.

Експерименти показали, що руйнування ЛГ капсул CO_2 не відбувається, поверхня утворених капсул цільна, гладка, без слідів поривів і тріщин. Таким чином, можна стверджувати, що в умовах проведення експерименту розчинений CO_2 у процесі заморожування ВГ суспензії утворює газгідрат і не впливає на цілісність ЛГ капсули. На рис. 6 приведена залежність часу заморожування ВГ суспензії від m .

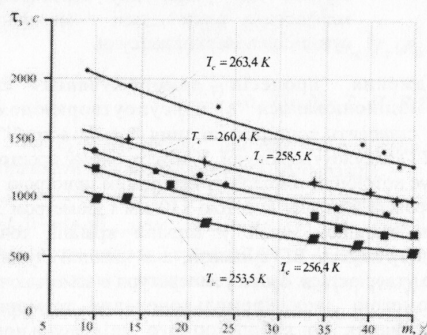


Рис. 6. Залежність часу заморожування ВГ суспензії від відносної масової частки газових гідратів CO_2 :

● + ● ■ ■ - експериментальні дані;
 — - по рівнянню $Fo = A \cdot Bi^\psi \cdot (1 - m)^\theta \cdot \theta^\gamma$.

Однак, як показало математичне моделювання, зміна τ_3 пропорційна $\bar{\alpha}^{-2}$.

При збільшенні m зменшується частка рідкої фази у ВГ суспензії, що зменшує її питому теплоту кристалізації та приводить до скорочення τ_3 пропорційно $m^{-0,34}$.

Рівняця температур ΔT_3 суттєво впливає на швидкість утворення ЛГ капсул. Зі збільшенням ΔT_3 істотно зменшується робота утворення зародків кристалів льоду та збільшується лінійна швидкість їх росту. В цілому τ_3 скорочується пропорційно ΔT_3^2 .

Технічні можливості експериментальної установки не дозволили одержати залежність τ_3 від $\bar{\alpha}$.

Для спрощення використання результатів математичного моделювання й експериментальних даних нами пропонується рівняння, яке описує кореляційно-регресивний зв'язок між τ_3 , m , ΔT_3^2 і $\bar{\alpha}$ в безрозмірному вигляді:

$$Fo = A \cdot Bi^\psi \cdot (1 - m)^\theta \cdot \theta^\gamma,$$

де $Fo = \alpha \tau_3 / l^2$, $Bi = \bar{\alpha} l / \lambda_2$ – числа Фур'є і Біо.

Межі застосування виразу $0,1 \leq Bi \leq 11,4$; $0,1 \leq m \leq 0,5$; $0,94 \leq \theta \leq 0,31$. При $Bi > 1$ рекомендовано приймати $A = 1,323$; $\psi = -0,362$; $\beta = 1,341$; $\gamma = -0,057$, а при $Bi \leq 1$ $A = 1,508$; $\psi = -0,922$; $\beta = 1,317$; $\gamma = -1,002$. Стандартна середньоквадратична помилка при визначенні Fo становить 10 %.

Експериментальне дослідження процесів плавлення ЛГ капсул здійснювалося в тому ж пристрої, що й утворення. Розглянемо процес плавлення ЛГ капсули при $p = const$. Нехай у початковому стані I (рис. 7) $p_1 < p_{\text{інв}}$, $T_1 > T_p > T_{\text{інв}}$. Оскільки капсула знаходиться в перегрітому стані, то починається процес самочинного (спонтанного) її плавлення. Будемо здійснювати процес підводу теплоти при граничних умовах третього роду $Q_0 = \alpha \cdot F \cdot (T_c - T_{\text{см}})$. Перший етап плавлення закінчується при $T_{\text{кан}} = T \approx T_{\text{інв}}$ (рис. 7). Характер протікання другого етапу (точка I') значною мірою буде залежати від співвідношення величин густини теплових потоків від зовнішнього джерела – q_0 і гідратів, що плавляться – q_s . При $q_s > q_0$ розкладання гідратів відбувається з утворенням на поверхні капсули твердої льодяної оболонки і збільшенням тиску всередині неї. У цьому випадку істотно впливати на хід процесу плавлення буде зміна товщини льодяної оболонки – δ_s , що визначається співвідношенням темпу росту тиску $dp_{\text{вн}}/dt$ і швидкості наморожування льоду $dV_{\text{л}}/dt$.

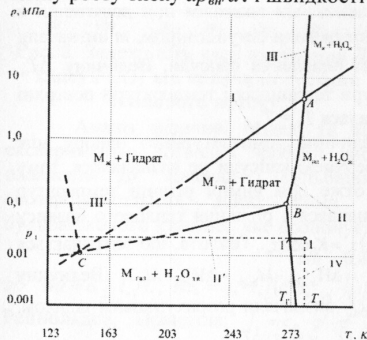


Рис. 7. Процес плавлення ЛГ капсули CO_2 при $m < 1$ і $p_2 = p_{\text{атм}} < p_0$.

Зв'язок між внутрішнім тиском $p_{\text{вн}}$ і δ_s для цільного стану капсули описується співвідношенням:

$$\delta_{\text{лст}} = 0,5 \cdot d_{\text{кап}} \cdot \left(1 - \sqrt{(\sigma \cdot \phi - p_{\text{вн}}) / (\sigma \cdot \phi + p_{\text{вн}})} \right),$$
 де ϕ – коефіцієнт, що враховує ослаблення капсули в подовжньому напрямку за рахунок наявності гідрату в капсулі; σ – межа міцності.
 Якщо при $p_{\text{вн}} \geq p_p$ і даній температурі товщина $\delta_{\text{лст}} \approx \delta_s$, то виникає тимчасовий метастабільний стан "консервації" гідратів.
 Підведення теплоти від зовнішнього джерела сприяє підплавленню оболонки, що зменшує її міцність і в остаточному підсумку приводить до руйнування.
 Якщо $p_{\text{вн}} > p_p$ то товщина δ_s не досягає величини $\delta_{\text{лст}}$ і оболонка руйнується, перешкоджаючи виникненню ефекту тимчасової "консервації". У випадку $q_s < q_0$ плавлення капсули відбувається аналогічно до процесу, що протікає за умови $p_{\text{вн}} > p_p$ і товщина $\delta_s < \delta_{\text{лст}}$. При $q_s > q_0$ час плавлення капсул газових гідратів буде значно більший, ніж при $q_s < q_0$. На нашу думку, в процесі плавлення буде здійснюватися мовби "пульсуючий" режим утворення і плавлення крижаної оболонки на поверхні

ЛГ капсули. Тому температура поверхні капсули буде коливатися у межах близько 273 К, а при виконанні розрахунків теплообмінних процесів можна приймати $T_{кан} = T_{н.л.}$

Дослідження плавлення ЛГ капсул CO₂ здійснювалося в такий спосіб. Перед початком експериментів теплоносії підігрівався до $T > T_{н.слор}$ і подавався у міжтрубний простір капсулоутворюючої частини приладу, де знаходилася ЛГ капсула. Процес плавлення відбувався при $p = const$. Візуальні спостереження при проведенні експериментів показали, що плавлення ЛГ капсули починалося з її поверхні шляхом виділення CO₂ у вигляді мікробульбашок, які зароджуються тільки в деяких точках поверхні капсули внаслідок плавлення окремих газгидратів. На нерівностях поверхні капсули відбувається концентрація мікробульбашок і збільшення їхніх розмірів за рахунок злиття. При досягненні певних розмірів бульбашки газу, маючи тонку ніжку, легко відриваються від поверхні капсули і спливають нагору. Оскільки площа дотику ніжки бульбашки газу з поверхнею капсули дуже мала, то майже вся підведена теплота передається граничному шарові рідини, а від останнього – шляхом конвекції до поверхні капсули. Ріст розмірів бульбашок, їх відрив від поверхні капсули і рух після відриву викликають інтенсивне перемішування рідини у граничному шарі, внаслідок чого різко зростає інтенсивність тепловіддачі.

При проведенні експериментальних досліджень процесу плавлення ЛГ капсул визначався час їх плавлення – τ_n і коефіцієнт тепловіддачі від газовойдної суміші до поверхні капсули – α_2 та досліджувався вплив на них m і q_0 . Процес плавлення здійснювався при тисковій $p_s = p_{атм} < p_{нас}$ завершеним він вважався при досягненні в центрі пристрою температури 0,5 °С. Час τ_n вимірювали секундоміром, m визначали по кількості CO₂, який виділився в результаті плавлення капсули. Величину ΔT_n розраховували як різницю середньої температури теплоносія і температури поверхні капсули, яка згідно з фізичною моделлю приймалася $T_k = T_{н.л.}$

У ході проведення експериментів величина температурного напору між стінкою капсулоутворюючого пристрою й поверхнею капсули не визначалася, тому що фронт плавлення ЛГ капсули рухомий, отже при вимірі різниці температур виникають певні технічні труднощі, а α_2 визначався з рівняння теплового балансу пристрою для плавлення капсули $Q_{сум} = (\Delta Q + Q_{кан}) \tau_n = K_f \pi d \Delta T_n \tau_n$. Теплота, що витрачається на плавлення ЛГ капсули $Q_{сум} = Q_c + Q_s = \Delta H_{н.слор} \cdot M_{слор} + \Delta H_{н.л.} \cdot M_s$. Величину теплопритоків з навколишнього середовища ΔQ_c визначали розрахунковим шляхом. Теплота, яка підведена від зовнішнього джерела $Q_{сум} = G \cdot c \cdot \Delta T$.

Виходячи з теплового балансу, час плавлення ЛГ капсул CO₂:

$$\tau_n = Q_{сум} / K_f \pi d \Delta T_n.$$

Середній лінійний коефіцієнт теплопередачі через циліндричну стінку до капсули, що плавиться:

$$K_f = 1 / \left(\frac{1}{\bar{\alpha} \cdot d_{сум}} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_{ст}} \cdot \ln \frac{d_{сум}}{d_{ен}} + \frac{1}{\alpha_1 \cdot d_{ен}} + \frac{1}{\alpha_2 \cdot d_{кан}} \right).$$

Значення $\bar{\alpha}$ визначалося по відомих співвідношеннях. З достатнім ступенем точності можна прийняти $\alpha_1 = \alpha_2$. Слід також зазначити, що в ході плавлення ЛГ

капсули $d_{кан}$ змінюється від $d_{ен}$ до 0, тому для розрахунків приймаємо $d_{кан} = d_{ен} / 2$. Виходячи з вищевказаного, отримуємо:

$$\alpha_2 = 3 / \left(\frac{1}{K_f} - \left(\frac{1}{\bar{\alpha} \cdot d_{сум}} + \frac{1}{2 \cdot \lambda_{ст}} \cdot \ln \frac{d_{сум}}{d_{ен}} \right) \right) d_{ен}.$$

На рис. 8 і 9 наведено результати експериментальних досліджень. Збільшення m та q_0 посилює виділення CO₂, що інтенсифікує тепловіддачу від газовойдної суміші до поверхні капсули, збільшуючи α_2 і зменшуючи τ_n . В цілому зміна τ_n пропорційна $m^{-0,27}$, $q_0^{-1,0}$, а $\alpha_2 - m^{0,65}$, q_0^2 .

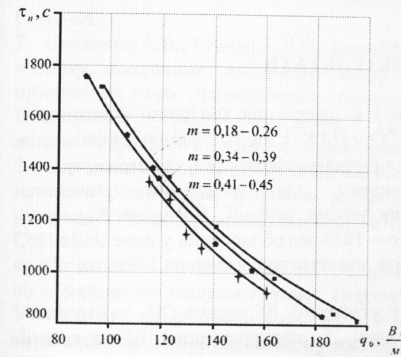


Рис. 8. Залежність часу плавлення ЛГ капсул CO₂ від величини густини теплового потоку.

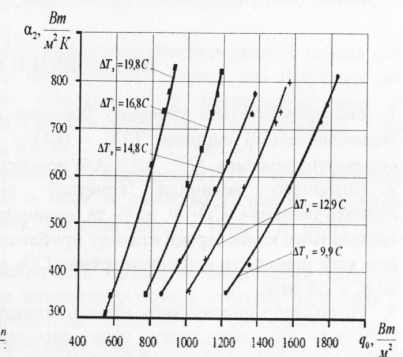


Рис. 9. Залежність коефіцієнта тепловіддачі від газовойдної суміші до поверхні ЛГ капсул від величини густини теплового потоку.

Аналіз фізичної моделі та візуальних спостережень під час проведення експериментів дозволив зробити висновок про певну аналогію між процесом плавлення ЛГ капсули і бульбашковим кипінням рідини. Тому на основі експериментальних даних нами модифіковано рівняння Лабунцова для бульбашкового кипіння, яке пропонується для розрахунків α_2 :

$$Nu = 0,45 \cdot Re^{0,65} \cdot Pr^{0,33},$$

де $Nu = \alpha_2 \cdot l / \lambda$, $Re = q_0 \cdot l / (\Delta H_{н.слор} \cdot (\mu_{CO_2} / \mu_{слор}) \cdot m) \cdot \rho^* \cdot v$, $Pr = v / a$ – числа Нуссельта, Рейнольдса, Прандтля; $l = c_p \cdot \rho^* \cdot \sigma \cdot T / [(\Delta H_{н.слор} \cdot (\mu_{CO_2} / \mu_{слор}) \cdot m) \cdot \rho^*]^2$ – характерний розмір. Діапазон застосування рівняння $10^2 < Re < 10^4$; $Pr = 0,86 \dots 7$; $0,1 < m < 0,5$. Аналіз похибок визначення α_2 показує, що максимально можлива похибка не перевищує 30 %.

Практичний інтерес мають ЛГ капсули з поверхневим шаром льоду. Для виготовлення таких капсул нами запропонований та експериментально перевірений тристадійний процес утворення таких капсул. Перший етап процесу полягав у заморожуванні ВГ суспензії під надлишковим p , другий – у зниженні p нижче від рівноважного і підплавленні утвореної капсули по об'єму, третій – у підвищенні p CO₂ над капсулою до рівноважного і повторному заморожуванню з утворенням на її поверхні шару льоду товщиною приблизно 2 мм. Товщина шару льоду на поверхні

капсули визначалася розрахунковим шляхом. Тривалість процесу утворення ЛГ капсул із поверхневим шаром льоду визначалась як сума часів його етапів $\tau_{np} = \tau_z + \tau_n + \tau_r$. Апробація процесу зберігання отриманих таким способом ЛГ капсул CO₂ здійснювалася в побутовому холодильнику марки "NORD 214 – 1" при температурі мінус 10 °С та атмосферному тиску протягом 30 днів. Втрата маси капсул не перевищувала втрат внаслідок сублімації льоду, що підтвердило існування ефекту "консервації" газових гідратів.

У дисертації представлені експериментальні дані і теоретичні узагальнення для розрахунків процесів фазових перетворень у системі "CO₂ – H₂O – CO₂·nH₂O", які необхідні для проектування промислових установок.

ВИСНОВКИ Й РЕЗУЛЬТАТИ

1. Експериментально уточнено значення p і T параметрів трифазної рівноважної термодинамічної системи "CO₂ – H₂O – CO₂·nH₂O" і на їх підставі розраховано стандартні значення ΔU^* , ΔH^* , ΔS^* процесу утворення гідрату CO₂ та його склад.
2. Визначено величини констант рівняння для розрахунку швидкості гідратуутворення CO₂ у воді та водноетаноловому розчині. Виявлено існування оптимальної концентрації етанолу приблизно – 10 % від об'єму води у кристалізаторі, при якій швидкість гідратуутворення CO₂ має максимальне значення і більша, ніж у воді, у 2,8 раза.
3. Розроблено математичну модель процесу утворення ЛГ капсул CO₂ та отримано рішення для розрахунку часу охолодження і заморожування ВГ суспензії наблизеними аналітичним та чисельним методом сіток по неявній схемі різниць. На підставі експериментальних даних і результатів рішень задачі охолодження і заморожування ВГ суспензії отримано рівняння, яке описує кореляційно-регресивний зв'язок між τ_z та m , ΔT_z і $\bar{\alpha}$ в безрозмірному вигляді.
4. Експериментально встановлено, що при досліджених значеннях швидкості заморожування ВГ суспензії не більше $2,55 \times 10^{-2}$ мм/с, розчинений у воді CO₂ переходить в склад газових гідратів і не впливає на цілісність ЛГ капсул.
5. При заморожуванні ВГ суспензії під тиском, більшим від рівноважного, підплавленні утвореної ЛГ капсули по об'єму та повторному заморожуванні при рівноважному тиску з утворенням на її поверхні льодяної оболонки експериментально підтверджено існування ефекту "консервації" газових гідратів. Втрата маси капсул у процесі зберігання протягом $\tau_{збер} = 30$ днів при $T_c = 263$ К, та атмосферному тиску не перевищувала втрати маси внаслідок сублімації льоду.
6. Експериментально визначено, що у процесі плавлення ЛГ капсул при збільшенні m та q_0 посилюється виділення CO₂, яке інтенсифікує тепловіддачу від газовойдної суміші до поверхні капсул і зменшує час їх плавлення. На основі розробленої фізичної моделі плавлення ЛГ капсул CO₂ та експериментальних досліджень отримано рівняння для розрахунку середнього коефіцієнта тепловіддачі від газовойдної суміші шляхом модифікування рівняння Лабунцова для бульбашкового кипіння рідин.

7. Розроблено принципи технологічні схеми по застосуванню ЛГ капсул CO₂ при виробництві безалкогольних напоїв та утилізації CO₂ із сатураторних газів цукрового виробництва. Впровадження технологічної лінії виробництва безалкогольних напоїв із застосуванням ЛГ капсул CO₂ продуктивністю 100 тис. декалітрів у рік приведе до зменшення втрат CO₂ на 17,8 тис. кг у рік, що у свою чергу зменшить на цю ж величину викиди CO₂ в атмосферу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ НАВЕДЕНО У РОБОТАХ:

1. Клименко В.В., Миронов В.С., Скрипник О.В. Моделирование процесса замораживания газгидратных цилиндрических капсул // Разработка и технология производства сельскохозяйственных машин: Сборник научных работ КИСМ. – 1994. – С. 61–64.
2. Скрипник А.В., Гончаров В.В., Босий М.В. Наближене рішення задачі Стефана для випадку замерзання газгидратної капсули циліндричної форми, що базується на припущенні про параболічний розподіл температури в замороженій зоні // Підвищення технічного рівня сільськогосподарського виробництва та машинобудування: Збірник наукових праць КИСМ. – 1996. – С. 58 – 61.
3. Скрипник А.В., Клименко В.В., Сабирзянов Т.Г., Корниенко В.Н. Термодинамика процесса растворения диоксида углерода в воде и свойства гидратов диоксида углерода // Придніпровський науковий вісник. Технічні науки. – 1998. – № 105(172). – С. 99–105.
4. Скрипник А.В., Клименко В.В., Корниенко В.Н. Анализ аналитических решений об образовании капсулы газовых гидратов диоксида углерода в форме цилиндра // Техніка в сільськогосподарському виробництві галузевого машинобудування, автоматизація: Збірка наукових праць КДТУ. – 1999. – № 5. – С. 224 – 230.
5. Скрипник А.В. Численный метод решения задачи об образовании капсулы газовых гидратов диоксида углерода в форме цилиндра // Конструювання, виробництво та експлуатація сільськогосподарських машин: Загальнодержавний міжвідомчий науково-технічний збірник КДТУ. – 1999. – № 27. – С. 193 – 199.
6. Скрипник О.В., Кошурко В.О. Спосіб газування напоїв. Патент України № 28955 А, опубліковано в Бюл. № 5 – II 16. 10. 2000.
7. Скрипник О.В., Кошурко В.О. Спосіб отримання сухих шипучих напоїв. Патент України № 29962 А, опубліковано в Бюл. № 6 – II 15. 11. 2000.
8. Скрипник А.В., Клименко В.В., Корниенко В.Н. Аналитический метод определения времени образования капсулы газовых гидратов диоксида углерода // Холодильная техника и технология. – 2001. – № 2 (71). – С. 20 – 23.
9. Скрипник А.В. Установа для производства диоксида углерода кристаллогидратным методом // Техніка в сільськогосподарському виробництві галузевого машинобудування, автоматизація: Збірник наукових праць КДТУ. – 2003. – № 13. – С. 321 – 324.
10. Скрипник О.В., Кошурко В.О. Установа для виробництва льодяних капсул, наповнених газовими гідратами вуглекислого газу. Патент України № 34661 А, опубліковано в Бюл. № 2 – II 15. 03. 2001.
11. Скрипник О.В., Кошурко В.О., Клименко В.В. Спосіб виробництва льодяних капсул, наповнених газовими гідратами вуглекислого газу. Патент України № 35831 А, опубліковано в Бюл. № 3 – II 16. 04. 2001.

xv 1293
 ІНСТИТУТ ХОЛОДА
 ОНАХТ
 бібліотека

12. Скрипник О.В., Кошурко В.О., Клименко В.В. Установка для виробництва вуглекислого газу. Патент України № 35850 А, опубліковано в Бюл. № 3 – II 16. 04. 2001.

13. Скрипник О.В., Кошурко В.О., Клименко В.В. Лінія виробництва безалкогольних шипучих напоїв. Патент України № 40031 А, опубліковано в Бюл. № 6 – II 16. 07. 2001.

14. Скрипник А.В., Клименко В.В. Экспериментальная оценка кинетики образования гидратов диоксида углерода в системе "H₂O + CO₂" // Холодильна техніка і технологія. – 2006. – № 4 (102). – С. 50 – 54.

15. Скрипник А.В., Клименко В.В. Экспериментальная оценка процессов замораживания смеси "H₂O + газовые гидраты CO₂" // Холодильна техніка і технологія. – 2007. – № 1 (105). – С. 87 – 89.

Особистий внесок: [1, 2, 4, 8] – участь у розробці математичної моделі заморожування ВГ суспензії і у розв'язанні моделі та аналізі розв'язків, проведенні розрахунків, підготовці матеріалів до публікацій, доповіді на конференціях, а також участь у дискусіях; [3, 14, 15] – участь в експериментальних дослідженнях, обробці та аналізі експериментальних даних, підготовці матеріалів до публікацій, доповіді на конференціях і участь у дискусіях; [6, 7, 10 – 13] – участь у розрахунках, підготовка матеріалів до публікацій і презентацій.

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

a – температуропровідність; C – концентрація; c – теплоємність; d – діаметр; H – ентальпія; L – теплота кристалізації; l – характерний розмір; M – маса; m – масова доля; p – тиск; Q – теплота; q – тепловий потік; R – газова стала; r – швидкість; F – площа; T – температура; α – тепловіддача; δ – товщина оболонки; k_l – лінійна теплопередача; λ – теплопровідність; μ – молекулярна маса; ν – кінематична в'язкість; θ – безрозмірна температура; ρ – густина; τ – час.

Індeksi: 0 – початкове значення; 1 – суспензія; 2 – тверда фаза; at – атмосферний; v – вода; vid – відносна; vn – внутрішній; e – газ; $gidp$ – гідрат; ef – ефективний; cm – смісність; z – заморожування; zov – зовнішній; inv – інваріантна точка; k – камера; kap – капсула; kr – кристалізація; l – лід; n – плавлення; np – процес; p – рівноважний; c – середовище; st – стінка; sum – суміш; tr – трубопровід.

Умовні скорочення: ЛГ – льодогазгідрат; ВГ – водогазгідратна суспензія; КР – кристалізатор.

АНОТАЦІЯ

Скрипник О. В. Кінетика процесів фазових перетворень у системі "CO₂-H₂O – газові гідрати CO₂". – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за фахом 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеська державна академія холоду. – Одеса, 2009.

У дисертаційній роботі розглянуто перспективи використання газових гідратів, газгідратних капсул і поршнів для різних технологічних процесів, а саме стискування газів, їхнього збереження в гідратному стані, зниження вологовмісткості газів, опріснення води, концентрування водяних органічних розчинів, виробництва та

акумулювання холоду, розділення газових сумішей, транспортування газу, очищення газових трубопроводів. На підставі проведеного аналізу літературних даних аргументовано актуальність дослідження кінетики процесів гідратування, утворення та плавлення ЛГ капсул CO₂. В результаті експериментальних досліджень визначено p і T параметри трифазної рівноважної термодинамічної системи "CO₂ – H₂O – CO₂·nH₂O" отримано рівняння залежності "тиск–температура" для цієї системи, обговорено результати експериментів, отримано вирази для розрахунку стандартних змін ΔU° , ΔH° й ΔS° при утворенні гідрату CO₂ і його розчинення у воді, визначено склад гідрату CO₂. Експериментально досліджено кінетику процесу гідратування CO₂ у воді і водноетаноловому розчині. Для обробки результатів експериментальних досліджень по кінетиці гідратування було обрано напівемпіричне рівняння А. Vysniauskas і P. R. Vichnoi, отримане на основі розробленої ними моделі механізму процесу гідратування. Для CO₂ на підставі експериментальних даних для цього рівняння було визначено енергію активації $\Delta E = -125,409$ кДж/моль, та константи A, ξ, β, γ . Порівняння швидкості гідратування CO₂ і CH₄ показує, що для CO₂ вона значно вища. На нашу думку, це пов'язано з тим, що коефіцієнт дифузії CO₂ у воді (водяних розчинах) суттєво вищий, ніж метану. Досліджено вплив добавок етанолу на швидкість гідратування CO₂. У результаті експериментів встановлено, що при додаванні етанолу до приблизно 10% за об'ємом води швидкість гідратування CO₂ підвищується приблизно у 2,8 рази, а при більших концентраціях зменшується. На основі експериментальних даних, оброблених методом найменших квадратів, запропоновано вид залежності для розрахунку швидкості гідратування у водноетаноловому розчині. Розроблено математичну модель охолодження і заморожування ВГ суспензії у замкнутому об'ємі, наведено наближені рішення задачі визначення часу цього процесу аналітичним і чисельним методом, виконано аналіз цих рішень. У зв'язку з наявністю нелінійної умови Стефана задача визначення часу утворення ЛГ капсул точного аналітичного рішення не має. Тому вона розв'язувалась приблизним аналітичним методом з використанням перетворення Лейбензона, який передбачає посилання на відомі закони розподілу температур у твердій і рідкій частинах ЛГ капсул. Зіставлення отриманих результатів наближених аналітичних рішень з експериментальними даними показало наявність значної похибки, у зв'язку з чим рішення виконувалося також чисельним методом сіток по неявній схемі різниць. Експерименти показали, що значення часу замороження ВГ суспензії добре співпадають із відповідними значеннями отриманими при моделюванні. Експериментально підтверджено можливість одержання монолітних ЛГ капсул CO₂. Для спрощення використання результатів математичного моделювання й експериментальних даних нами запропоновано рівняння, яке описує кореляційно-регресивний зв'язок між $\tau_z, m, \Delta T, \bar{\alpha}$ в безрозмірному вигляді. На основі розробленої фізичної моделі процесу плавлення ЛГ капсул та експериментальних даних отримано рівняння для розрахунку коефіцієнта тепловіддачі газоводяної суміші до поверхні капсул.

Розроблено технологічні рішення по застосуванню ЛГ капсул CO₂ при виробництві безалкогольних напоїв та для утилізації CO₂ із сатураторних газів цукрового виробництва. Впровадження технологічної лінії виробництва безалкогольних напоїв із застосуванням ЛГ капсул CO₂ продуктивністю 100 тис.

декалітрів у рік зменшить втрати CO₂ на 17,8 тис. кг у рік, що, у свою чергу, зменшить на цю величину викиди CO₂ в атмосферу.

Ключові слова: *водогазгідратна суспензія, льодогазгідратні капсули CO₂, швидкість гідратоутворення, математична модель, охолодження і заморожування, плавлення, тепловіддача.*

АННОТАЦИЯ

Скрипник А.В. Кинетика процессов фазовых преобразований в системе "CO₂-H₂O – газы гидраты CO₂". – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. – Одесская государственная академия холода. – Одесса, 2009.

В диссертационной работе экспериментально определены p и T параметры трехфазной равновесной термодинамической системы "CO₂ – H₂O – CO₂·nH₂O" и получено уравнение их связи, уточнены стандартные изменения ΔU° , ΔH° и ΔS° процесса гидратообразования CO₂, состав гидрата.

Экспериментально исследовано кинетику процесса гидратообразования CO₂ в воде и водноэтаноловом растворе и получено уравнения для определения их скорости. Определено концентрацию этанола (10 объемных %), при которой достигается максимальное значение скорости гидратообразования (в 2,8 раза больше, чем в воде). Разработана математическую модель охлаждения и замораживания ВГ суспензии и получено уравнение для расчета времени образования ЛГ капсул CO₂. Экспериментально подтверждено возможность получения монолитных ЛГ капсул CO₂. На основе разработанной физической модели процесса плавления ЛГ капсул и экспериментальных данных получено уравнение для расчета коэффициента теплоотдачи газовой смеси к поверхности капсул. Разработаны технологические решения по применению ЛГ капсул CO₂ при производстве безалкогольных напитков и для утилизации CO₂ из сатураторных газов сахарного производства. Внедрение технологической линии производства безалкогольных напитков с применением ЛГ капсул CO₂ производительностью 100 тыс. декалитров в год уменьшит потери CO₂ на 17,8 тис. кг в год, которые, в свою очередь, уменьшит на эту величину выбросы CO₂ в атмосферу.

Ключевые слова: *водогазгидратная суспензия, льдогазгидратные капсулы CO₂, скорость гидратообразования, математическая модель, охлаждение и замораживание, плавление, теплоотдача.*

SUMMARY

Scrypnick A.V. Kinetics of phase transformation processes in the "CO₂-H₂O – gas hydrates CO₂" system. – The manuscript.

The dissertation on the competition of science academic candidate degree on the speciality 05.14.06 – Technical thermal physics and industrial heat – and – paver engineering. – Odessa State Academy of a Refrigeration. Odessa, 2009.

It is experimentally determined in the dissertation p and T parameters of the three – phase thermodynamical system "CO₂ – H₂O – CO₂·nH₂O" and it is received their tie equation, it is defined standard alterations ΔU° , ΔH° and ΔS° of the hydrate formation of CO₂ process, hydrate mix.

It is experimentally studied hydrate formation of CO₂ process in the water and water ethanol solution, a it is received the equation for their speed determining. It is determining ethanol concentration (10 volumetric %) by which maximum value of hydrate formation speed is gained (2,8 times faster compared to water). It is developed the mathematical model of cooling and freezing of watergas hydrate suspension and it is received the equation for same computation of forming icegas hydrate CO₂ capsules. It is experimentally confirmed the possibility of solid icegas hydrate CO₂ capsules receiving. On the basis of the developed physical model of the icegas hydrate capsules fusion process and experimental data it is received the equation for value calculation of heat emission of gaswater mixture towards capsules surface. It is developed the technological decisions on icegas hydrate capsules application while soft drinks production and carbon dioxide utilize out of saturator gases from sugas production. Introduction of technological line of soft drinks production using icegas hydrate CO₂ capsules which has productivity 100000 decalitre per year will lower losses of CO₂ to 17800 kg per year, which will in its turn lower CO₂ emission into the atmosphere to this very value.

Key words: *watergas hydrate suspension, icegas hydrate capsule CO₂, speed of hydrate formation, mathematical model, cooling and freezing, fusion, heat emission.*

Підписано до друку 19.05.2009 р. Формат 60x80/16.
Ум. друк. арк. – 0,9. Обл.-вид. – 1,0.
Наклад. 100 прим. Зам. № 211/2009.
РВЛ КНТУ. 25006, м. Кіровоград, пр. Університетський, 8.
Тел. 390-541, 390-551, 559-245